

ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ЛИТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X)

© 2020 г. В.Н. Санин, Д.М. Икорников, О.А. Голосова, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 12.01.20 г., доработана 15.04.20 г., подписана в печать 20.04.20 г.

Относительно новым перспективным подходом в создании металлических сплавов, которые в перспективе могли бы заменить ряд существующих коммерчески применяемых сплавов, является использование новой концепции легирования, основанной на разработке металлических материалов, включающих в своем составе несколько основных элементов, взятых приблизительно в равных атомных концентрациях. Такие материалы получили название «высокоэнтروпийные сплавы» (ВЭС). Современные исследования показали, что микроструктура ВЭС может формироваться из твердых растворов с типом решетки как ОЦК, так и ГЦК, а также иметь в своем составе упорядоченные фазы (интерметаллиды). Такой подход формирования металлических материалов предоставляет широкие возможности для разработки новых сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Большая часть современных исследований ВЭС посвящена выяснению связи микроструктуры и измеряемых свойств. Значительно меньшее внимание уделяется изучению и разработке новых эффективных методов получения ВЭС. В настоящей работе исследована возможность получения ВЭС на основе системы CoCrFeNiMn–(X) в режиме горения методами центробежной СВС-металлургии. Впервые отработаны химико-технологические приемы модифицирования литого CoCrFeNiMn-сплава непосредственно (*in situ*) в процессе синтеза путем введения легирующих компонентов в исходные экзотермические составы. Проведен анализ микроструктуры и фазового состава полученных сплавов NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti–Si–B(C) и избыточного алюминия NiCrCoFeMn–Al_x. Полученные данные показали, что при увеличении содержания добавки Ti–Si–B(C) микроструктура продуктов синтеза формируется на основе матрицы из ВЭС, при этом наблюдаются выделения новых структурных элементов на основе карбидов и боридов титана. Выявлено, что при синтезе в режиме горения сплавов с высокой концентрацией Al ($x > 0,6$) образуется композиционная структура, состоящая из матрицы на основе фазы NiAl, а многочисленные дисперсионные наноразмерные выделения (~100 нм) формируются из твердого раствора на основе Cr и Fe. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о перспективности исследуемых материалов на основе ВЭС и предлагаемого метода их получения для формирования объемных наноструктурных материалов на основе ВЭС.

Ключевые слова: литые высокоэнтропийные сплавы, ВЭС, центробежная СВС-металлургия, ВЭС пониженной плотности, интерметаллидное упрочнение, модифицирующие добавки, силикоборидное упрочнение.

Санин В.Н. — докт. техн. наук, вед. науч. сотр., зам. директора ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: svn@ism.ac.ru.

Икорников Д.М. — инженер-исследователь, мл. науч. сотр. лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН. E-mail: ikornikov@ism.ac.ru.

Голосова О.А. — канд. техн. наук, науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: golosova@ism.ac.ru.

Андреев Д.Е. — канд. техн. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: ade@ism.ac.ru.

Юхвид В.И. — докт. техн. наук, проф., зав. лабораторией жидкофазных СВС-процессов и литых материалов, гл. науч. сотр. ИСМАН. E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Для цитирования: Санин В.Н., Икорников Д.М., Голосова О.А., Андреев Д.Е., Юхвид В.И. Центробежная СВС-металлургия легированных высокоэнтропийных литых сплавов на основе системы Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X). *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 3. С. 59–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-59-71.

Sanin V.N., Ikornikov D.M., Golosova O.A., Andreev D.E., Yukhvid V.I.

Centrifugal metallothermic SHS of cast Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X) high-entropy alloys

A relatively new and promising approach to the development of new metal alloys with a view to replacing a number of existing commercially used alloys is the use of a new alloying concept based on the development of metal materials comprising several basic elements taken in approximately equal atomic concentrations. Such materials are called high-entropy alloys (HEA). Modern research

has shown that the HEA microstructure can be formed by solid solutions with both BCC and FCC lattices, and also have ordered phases (intermetallics) in its composition. This approach to forming metal materials provides a wide range of opportunities for the development of new alloys with improved performance. Most of the current HEA research is focused on identifying a relationship between the microstructure and measured properties. Much less attention is paid to the study and development of new effective methods for HEA production. This paper investigates the possibility of obtaining HEA based on the CoCrFeNiMn–(X) system in the combustion mode using centrifugal SHS metallurgy methods. For the first time, the study made it possible to practice chemical technology methods of cast CoCrFeNiMn alloy modification directly (*in situ*) during synthesis by introducing alloying components into the original exothermic compounds. The microstructure and phase composition of NiCrCoFeMn alloys obtained with the introduction of the Ti–Si–B(C) complex modifying additive and NiCrCoFeMn–Al_x excess aluminum were analyzed. The obtained data indicated that as the Ti–Si–B(C) additive content increases, the microstructure of synthesis products is formed based on a matrix of HEA with evolving new structural elements based on carbides and Ti borides. It was found that synthesis in the combustion of alloys with a high Al concentration ($x > 0.6$) leads to the formation of a composite structure consisting of the NiAl-based matrix with numerous nanoscale (~100 nm) dispersive precipitates formed from the Cr and Fe based solid solution. The obtained experimental data allows us to conclude that the HEA-based materials under study and the proposed method for obtaining them to form bulk nanostructural HEA-based materials have promising prospects.

Keywords: cast high-entropy alloys, HEA, centrifugal SHS metallurgy, low-density HEA, intermetallic hardening, modifying additives, silicoboride hardening.

Sanin V.N. — Dr. Sci. (Tech.), deputy director of Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science n.a. A.G. Merzhanov of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: svn@ism.ac.ru.

Ikornikov D.M. — research engineer of Laboratory «SHS melts and cast materials» of ISMAN.
E-mail: ikornikov@ism.ac.ru.

Golosova O.A. — Cand. Sci. (Tech.), researcher of Laboratory «SHS melts and cast materials» of ISMAN.
E-mail: golosova@ism.ac.ru.

Andreev D.E. — Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Laboratory «SHS melts and cast materials» of ISMAN.
E-mail: ade@ism.ac.ru.

Yukhvid V.I. — Dr. Sci. (Tech.), prof., head of Laboratory «SHS melts and cast materials», chief researcher of ISMAN.
E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Citation: Sanin V.N., Ikornikov D.M., Golosova O.A., Andreev D.E., Yukhvid V.I. Centrifugal metallothermic SHS of cast Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X) high-entropy alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 3. P. 59–71 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-59-71.

Введение

Разработка новых систем легирования широко используется при создании современных металлических материалов, эксплуатируемых в экстремальных условиях (повышенных температурах и нагрузках), — таких, как жаропрочные и жаростойкие сплавы на никелевой и железной основе [1, 2]. Именно многокомпонентное легирование обеспечило современный уровень эксплуатационных свойств данных материалов. Однако возможности традиционных подходов получения металлических материалов с подбором легирующих элементов для улучшения желательных характеристик сплава, основанного на одном компоненте, во многом исчерпаны и уже не приводят к существенному повышению свойств.

В 2004 г. была предложена принципиально новая концепция легирования [3], основанная на разработке металлических материалов, включающих в своем составе несколько основных элементов, взятых приблизительно в равных атомных концентрациях. Такие материалы получили название

высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС) [4–6]. На начальном этапе исследований предполагалось, что вследствие высокой конфигурационной энтропии смешения образование разупорядоченных твердых растворов замещения в ВЭС будет иметь большее предпочтение по сравнению с формированием упорядоченных (интерметаллидных) фаз и, таким образом, формируемые высокоэнтропийные твердые растворы будут обладать одновременно высокой прочностью и достаточной пластичностью.

Однако проведенные несколько позже исследования различных авторов показали отсутствие четкой корреляции между вычисленными величинами конфигурационной энтропии и фазовым составом получаемых экспериментальных многокомпонентных сплавов [7–9]. Было обнаружено, что фазовый состав ВЭС в первую очередь определяется не числом входящих в состав элементов, а характеристиками атомов этих элементов.

Тем не менее термин ВЭС по-прежнему широко используется с целью выделения нового клас-

са многокомпонентных сплавов с концентрацией легирующих компонентов, соответствующей центральным областям фазовых диаграмм. Современные исследования показали, что микроструктура ВЭС может формироваться из твердых растворов с типом решетки как ОЦК, так и ГЦК, а также иметь в своем составе упорядоченные фазы [8]. При этом возможно получение структур, не типичных для «обычных» сплавов. Таким образом, новый подход формирования металлических материалов предоставляет широкие возможности для разработки новых сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками. В частности, одним из наиболее привлекательных направлений развития материалов на основе ВЭС стала разработка новых композиций, перспективных для высокотемпературной эксплуатации [10–14]. Для этого на первом этапе были предложены ВЭС на основе тугоплавких металлов — Nb, Mo, Ta, V и W [15–17]. Эти сплавы имели однофазную ОЦК-структуру и при испытаниях демонстрировали достаточно высокую высокотемпературную прочность (400 МПа при $t = 1600^\circ\text{C}$) [16]. Однако плотность таких ВЭС была значительно выше ($>12 \text{ г/см}^3$) никелевых суперсплавов. Поэтому в дальнейшем при выборе входящих в сплав компонентов одним из важнейших критериев стало увеличение удельной прочности [18–20]. Повышение прочности сплавов, работающих при повышенных температурах, может быть реализовано посредством формирования нужной структуры, например, за счет упорядочения твердого раствора и/или выделения частиц упрочняющих фаз. Это подтверждено экспериментально в работах [21–24]. Опыт разработки современных промышленных сплавов для конструкционных и функциональных применений показывает, что во многих случаях свойства сплавов достигаются за счет наличия в структуре комбинации фаз и формирования заданных структурных элементов. Таким примером являются вышеупомянутые никелевые суперсплавы, высокая прочность которых обеспечивается наличием частиц упорядоченной гамма-штрих-фазы (Ni_3Al) в матрице на основе никеля.

Среди наиболее изучаемых сплавов, относящихся к группе ВЭС, можно выделить сплав системы Co—Cr—Fe—Ni—Mn. Сплав CoCrFeNiMn эквиатомного состава действительно имеет однофазную структуру разупорядоченного твердого раствора замещения (на основе ГЦК-решетки) [3]. Интерес исследователей к данному сплаву

вызван двумя факторами. Первый — это однофазная структура сплава. Как было сказано выше, указанный сплав, как правило, обладает однофазной структурой твердого раствора замещения, в которой атомы элементов, составляющих сплав, случайным образом распределены по узлам ГЦК-решетки. В настоящее время уже надежно установлено, что ГЦК-структура является термодинамически стабильной при температурах $\geq 900^\circ\text{C}$ [25]. В целом однофазная структура для данного сплава является стабильной, и поэтому он широко используется в качестве «модельного» ВЭС — однофазного многокомпонентного твердого раствора. Вторая важная причина исследовательского интереса к сплаву CoCrFeNiMn — его привлекательные механические свойства [25–28]. В одной из первых работ по данному сплаву уже было показано, что он обладает достаточно высокой пластичностью при нормальных температурах, а удлинение до разрушения составляет 70–80 % [25].

Однако для практического применения ВЭС на основе системы CoCrFeNiMn необходимо проведение дальнейших поисковых исследований, направленных на выявление закономерностей структурообразования. Очевидно, для достижения оптимального комплекса свойств необходимо получение ВЭС с требуемыми параметрами структуры, например, с пластичной матрицей из твердого раствора и дисперсионными выделениями упрочняющей фазы в объеме матрицы. В настоящее время исследования ВЭС проводятся достаточно интенсивно, однако закономерности влияния как содержания комплекса легирующих элементов, так и термической обработки на структуру и свойства металлических материалов на основе ВЭС изучены по-прежнему недостаточно и остаются в фокусе первоочередных задач. Существует острая необходимость дополнительных исследований, направленных на создание новых металлических материалов на основе комплексно легированных ВЭС, а также разработку эффективных технологий их получения с заданным композиционным составом и набором структурных элементов.

В этом плане наиболее перспективными являются работы, направленные на дальнейшее повышение прочности ВЭС [28, 29] при одновременном снижении удельного веса за счет тщательного подбора компонентов и их концентраций в сплаве [19, 20]. Также для уменьшения плотности ВЭС пред-

ставляет интерес экономное легирование легкими элементами, например Al, Ti, Si, B и др. Вводимый комплекс легирующих компонентов может способствовать существенному повышению прочности, стойкости к окислению и сопротивлению ползучести. Возможные механизмы упрочнения в данных сплавах и методы управления ими за счет количественной вариации химического состава остаются малоизученными вследствие большого массива возможных вариаций. В настоящий момент можно с уверенностью утверждать, что весь спектр таких материалов на основе ВЭС и их свойств в полной мере не раскрыты. Для расширения потенциала возможных применений ВЭС при повышенных температурах особый интерес представляет разработка новых структурно-упрочненных материалов на основе ВЭС.

Большая часть современных исследований ВЭС сосредоточена на выяснении связи микроструктуры и измеряемых свойств. Значительно меньшее внимание уделено изучению и разработке новых эффективных методов создания ВЭС. Наличие многих компонентов в сплаве делает процесс его получения сложной научно-технологической задачей. Необходима высокая степень гомогенизации сплава по химическому составу, что является важнейшим технологическим фактором, обеспечивающим получение полиметаллических высокоэнтропийных сплавов в твердом состоянии, а также достаточно высокая скорость охлаждения сплава в жидком и твердом состояниях, которая не дает возможности развиваться диффузионным процессам, приводящим к неконтролируемому образованию химических соединений.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения ВЭС на основе системы $\text{CoCrFeNiMn}-(\text{X})$ в режиме горения, а именно методами центробежной СВС-металлургии [30–32], и отработка химико-технологических приемов модифицирования сплавов непосредственно (*in situ*) в процессе синтеза путем введения легирующих компонентов в исходные экзотермические составы.

Экспериментальная схема синтеза ВЭС

Следует подчеркнуть, что использование высокоэнтропических СВС-составов термитного типа позволяет реализовать температуры, достаточные для получения продуктов горения (син-

теза) в расплавленном состоянии (свыше 2500 °С) и, как следствие, литых продуктов синтеза (в виде слитков).

Синтез проводился с применением СВС-систем термитного типа, содержащих порошкообразные оксиды целевых элементов (NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2), а также металлы (Al, Ti) и неметаллы (Si, B, C).

В экспериментах использовали алюминий марки ПА-4 с размером частиц менее 140 мкм. Средний размер частиц для оксидов был 50–100 мкм. Масса исходной смеси во всех экспериментах была постоянной и составляла 1 кг. Для синтеза составов в режиме горения применяли графитовые формы диаметром 80 мм.

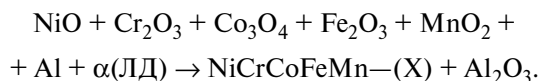
Сам процесс горения заранее приготовленных составов проводился на центробежной СВС-установке [30] под воздействием перегрузки от 10g до 70g. Ранее авторами было показано, что воздействие перегрузки является мощным инструментом управления процессами горения и формирования продуктов синтеза [31]. Воздействие перегрузки на стадии горения СВС-составов термитного типа позволяет существенно снизить или полностью подавить разброс продуктов горения, а также обеспечить интенсивное перемешивание высокотемпературного расплава продуктов синтеза за фронтом горения и получить высокую конверсию исходной смеси непосредственно во фронте горения. Перегрузка на стадии гравитационной сепарации продуктов синтеза и последующего охлаждения способствовала реализации высокого выхода металлической фазы в слиток (приближающегося к расчетному), удалению газообразных продуктов из него и выравниванию химического состава по объему слитка ВЭС, что является критически важным для синтеза полиметаллических сплавов.

В общем виде описание процесса синтеза литых ВЭС системы CoCrFeNiMn методами СВС-металлургии представлено в работе [32].

Для исследований полученных литых сплавов в настоящей работе использованы методы РФА и электронной микроскопии (SEM). Микроанализ структурных составляющих сплавов проводился методами EDS. Для некоторых составов (с алюминием) для увеличения контраста и выявления наноструктурных составляющих сплавов их обрабатывали 5 %-ным раствором азотной кислоты с последующей нейтрализацией раствора.

Химическая схема синтеза сплавов на основе

исследуемой системы NiCrCoFeMn—(X) выглядит следующим образом:



Нами была исследована система NiCrCoFeMn—(X), где легирующей добавкой (ЛД) были избыточный Al (сверх стехиометрии на восстановление оксидов) и комплексная добавка на основе системы Ti—Si—B(C). Концентрацию ЛД варьировали: для Al — от 0,2 до 1,0 мол. доли, а для Ti—Si—B(C) — от 1 до 8 мас.%. Все основные компоненты базового сплава были представлены в равных атомных долях.

Из предыдущих исследований авторов известно, что гравитационное воздействие в процессе СВС [30—33] позволяет достичь максимальной сепарации целевого продукта (слитка целевого сплава) от шлака (Al_2O_3) и конвективного перемешивания всех компонентов сплава, что особенно важно с повышением количества и концентрации всех компонентов в сплаве. Поэтому процесс синтеза ВЭС проводили в центробежной СВС-установке [30].

Результаты исследований и обсуждение полученных данных

Синтез литого ВЭС системы NiCrCoFeMn, легированного Al

Введение избыточного (свыше стехиометрии) алюминия в исходную экзотермическую смесь легко позволяет регулировать его концентрацию в составе конечного сплава, поэтому на первом этапе исследований был применен именно этот метод легирования исходного ВЭС. Алюминий обладает низкой удельной плотностью, и поэтому увеличение его концентрации в ВЭС будет обуславливать снижение удельного веса сплава, а также, с учетом высокой реакционной способности Al и образования алюминидов, способствовать упрочнению. В табл. 1 представлены исследуемые составы. С целью определения оптимальных условий для синтеза сплавов была проведена предварительная серия экспериментов, в которых варьировали величину гравитационного воздействия (центробежного ускорения) в пределах от 1g до 70g. Было установлено существенное повышение скорости горения (U_r) от 2 до 6,1 см/с для состава NiCrCoFeMnAl_{0,2}

Таблица 1

**Расчетный состав, мас.%,
исследуемых сплавов NiCrCoFeMn—(Al)_x**

Сплав	Ni	Cr	Co	Fe	Mn	Al
NiCrCoFeMnAl _{0,2}	20,6	18,2	20,7	19,6	19,3	1,6
NiCrCoFeMnAl _{0,6}	19,9	17,6	20,0	18,9	18,6	5,0
NiCrCoFeMnAl _{1,0}	19,0	17,3	19,1	18,1	17,8	8,7

и от 2 до 4,6 см/с для состава NiCrCoFeMnAl_{1,0} при возрастании g.

Наибольшее увеличение U_r наблюдалось в интервале перегрузки от 10g до 50g. Это происходит вследствие принудительной фильтрации высокотемпературного расплава, сформированного за фронтом горения, в исходную смесь [30]. Следует также отметить, что по мере роста g, наряду со значительным повышением U_r , отмечается заметное снижение величины разброса продуктов горения ($\eta_{\text{раз}}$), а глубина выхода ($\eta_{\text{сл}}$) целевого продукта (сплава) в слиток приближается к расчетному значению.

Слитки, полученные после синтеза, имели литой вид. Анализ образцов после поперечного разреза показал, что слитки, изготовленные при $a/g \leq 50$, имели небольшую усадочную раковину в верхней части и пористость (газовые включения), что является характерным признаком литого состояния. В образцах, сформированных при $a/g \geq 50$, напротив, анализ поперечного сечения не выявил остаточную пористость. Полученные в данных условиях слитки имели близкую к расчетной массу (~98 мас.%), а ее потеря (разброс) в процессе горения не превышала 1,5 мас.%. После синтеза и остывания образцы легко разделялись на два слоя: нижний — целевой сплав и верхний — оксидный (шлаковый) Al_2O_3 -слой. Слитки сплава, сформированные в оптимальной области, были без остаточной пористости и имели монолитный внешний вид.

Полученные результаты показывают, что оптимальной областью для синтеза исследуемых сплавов рассматриваемых составов является >50g. Сравнительный анализ химического состава слитков на различных участках (верх, середина, низ) не выявил заметных различий по концентрациям компонентов сплава. Незначительный разброс их значений укладывался в интервал погрешности аналитических методов исследований. Важно отметить незначительное отклонение содержаний

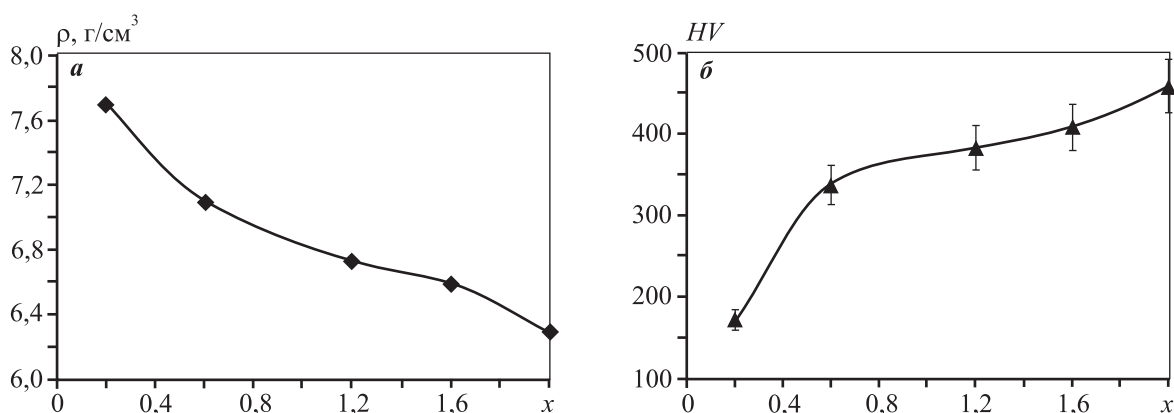


Рис. 1. Влияние концентрации Al на плотность (а) и твердость (б) сплавов

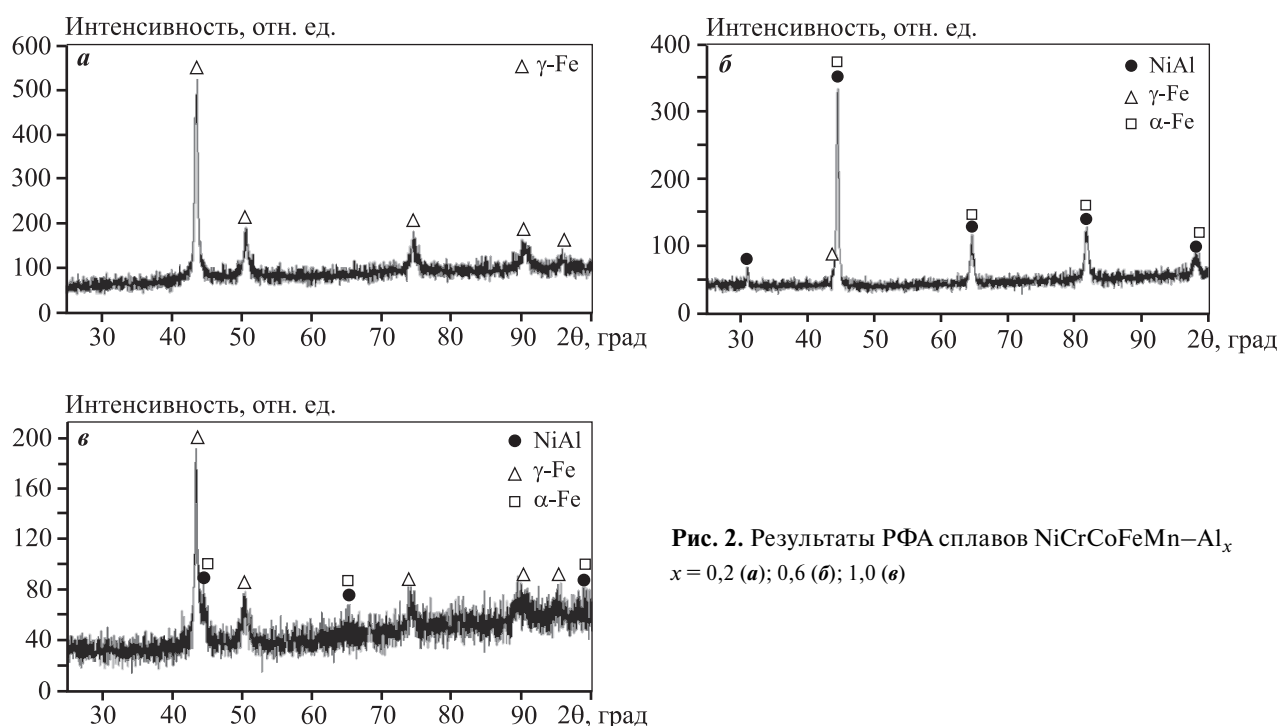


Рис. 2. Результаты РФА сплавов NiCrCoFeMn–Al_x
x = 0,2 (а); 0,6 (б); 1,0 (в)

компонентов синтезируемых сплавов от расчетных значений (менее 2 %) за исключением Mn (6 % от расчетного значения). Выявленное отличие было устранено путем введения избыточного (сверх стехиометрии) оксида марганца (MnO_2) в состав исходной смеси.

В результате анализа оптимизированных по составу образцов установлено, что увеличение концентрации Al в сплаве приводит к заметному уменьшению плотности синтезируемых сплавов (рис. 1, а), при этом наблюдается существенное (более чем в 2 раза) повышение их твердости (рис. 1, б). Значительный рост твердости отмечается на участке концентраций x от 0,2 до 0,6.

Значительное повышение твердости синтезируемых составов можно объяснить формированием «твердых» включений интерметаллидных фаз на основе алюминидов. Результаты анализа фазового состава (РФА) литых синтезированных ВЭС, полученных в оптимальных гравитационных условиях ($55g \pm 5$), показали, что у полученных сплавов имеется высокая чувствительность фазового состава к концентрации Al в составе ВЭС (рис. 2). Так, при низких концентрациях Al ($x = 0,2$) формируется однофазный продукт состоящий из твердого раствора с ГЦК-решеткой. При повышенных концентрациях Al ($0,6 \leq x \leq 1,0$) наблюдается трехфазный состав продуктов синтеза, включаю-

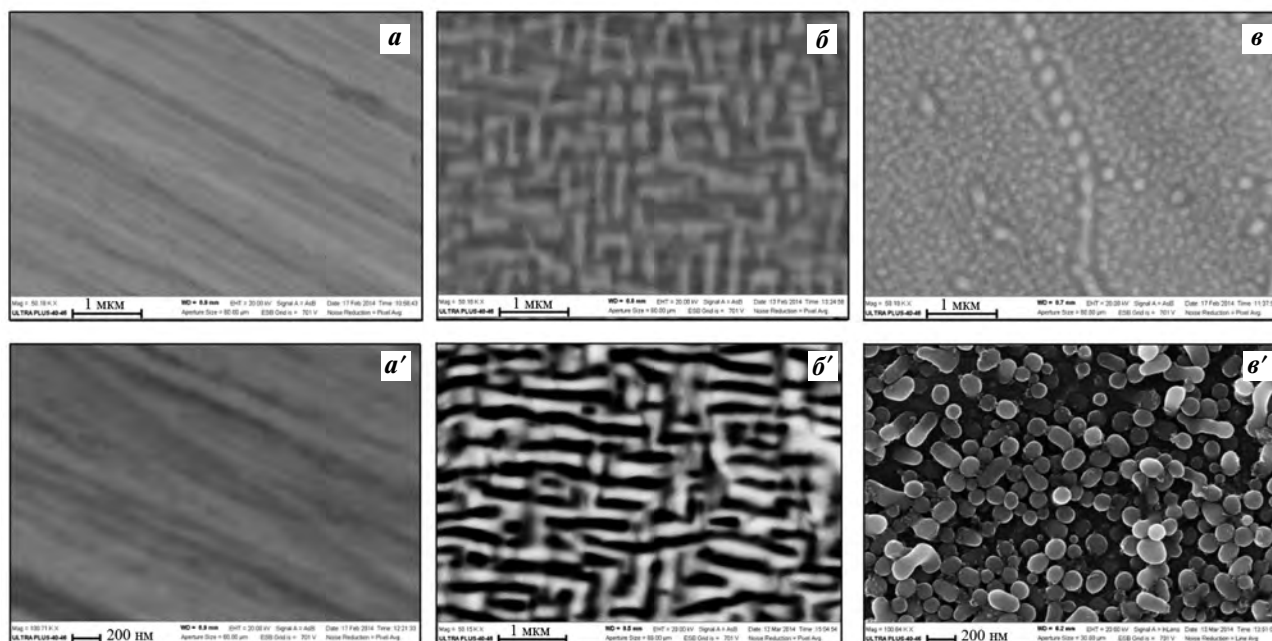


Рис. 3. Результаты исследования микроструктуры (SEM) сплавов NiCrCoFeMn—Al_x до (а–в) и после (а'–в') травления $x = 0,2$ (а, а'); $0,6$ (б, б'); $1,0$ (в, в')

ший твердые растворы с ОЦК- и ГЦК-решетками и твердый раствор на основе β -фазы (интерметаллида NiAl).

Результаты исследования микроструктуры образцов (SEM) синтезированных сплавов представлены на рис. 3. Кратковременная кислотная обработка (травление) поверхности шлифа (рис. 3, а'–в') образцов выявила, что синтезированные ВЭС с низким содержанием Al ($x = 0,2$) имеют высокую стойкость к кислотной среде и являются однофазными, что согласуется с данными РФА. При повышении концентрации Al ($x > 0,6$) у полученных сплавов наблюдается четко выраженная композиционная структура. Следует отметить, что характерный размер дисперсионных выделений составлял 100–150 нм. Как видно из рис. 3, в, в', форма дисперсионных выделений близка к сферической.

Анализ структурных составляющих полученных сплавов показал, что ВЭС имеют двухфазный состав: твердый раствор на основе γ/α -железа и твердый раствор на основе β -фазы (интерметаллида NiAl).

Кислотная обработка поверхности образцов выявила, что сплавы имеют явно выраженную композиционную структуру. При этом малый размер структурных составляющих (~50÷100 нм) не позволил исследовать их состав методами локаль-

Таблица 2

Результаты анализа (EDS), мас.%, поверхности образца NiCrCoFeMn—Al_{1,0} до и после кислотной обработки

Состояние	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
До травления	15,0	17,0	13,8	17,2	19,0	18,0
После травления	1,1	48,7	11,3	31,4	7,5	—

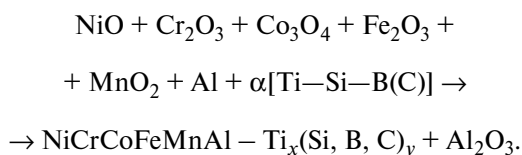
ного энергодисперсионного анализа. В связи с этим представляло интерес изучить, что формирует матрицу и дисперсионные выделения с характерным размером. Полученная наноразмерная композиционная структура исследуемых ВЭС является необычной, и в перспективе такие составы могут использоваться в качестве конструкционных материалов различного применения.

Синтез литого ВЭС системы NiCrCoFeMn с комплексным легированием (Ti—Si—B(C))_x

Формирование литых ВЭС методами СВС-металлургии с силикоборидным упрочнением путем введения комплексного модификатора на основе системы Ti—Si—B(C) непосредственно в реакционную смесь исследовано впервые. Основная задача на этом пути состоит в обеспечении контролируемого фазового состава и получении заданной

структуры, состоящей из матрицы на основе ВЭС базовой системы (Co—Cr—Fe—Ni—Mn) и упрочняющих структурных выделений на основе боридов и силицидов металлов (Ti(Cr)C, Ti(Cr)B₂, Ti₅Si₃ и др.). Большинство элементов, входящих в исследуемый состав ВЭС, обладают реакционной способностью и могут оказывать взаимное влияние на протекание химических реакций при взаимодействии состава в волне горения. Следует отметить, что исследуемый базовый сплав (так называемый сплав Кентора) соответствует исходным «классическим» представлениям о ВЭС и является монофазным. Однако ранее было показано, что этот сплав обладает низкими прочностными свойствами [4], в том числе при использовании методов СВС-металлургии [33, 34]. Поэтому формирование новых структурных элементов может позволить повысить прочностные свойства целого класса ВЭС на основе системы Co—Cr—Fe—Ni—Mn. В рамках данного раздела исследований особое внимание было уделено поиску и апробации режимов синтеза высокоэнтропийных сплавов Co—Cr—Fe—Ni—Mn с силикоборидным упрочнением путем введения комплексного модификатора на основе системы Ti—Si—B(C) с участием неметаллов Si, B и C.

Химическая схема синтеза исследуемых составов следующая:



Видеорегистрация процесса горения изучаемых составов показала, что при увеличении концентрации комплексного модификатора до 8 мас.% в исходном СВС-составе они способны к горению, при этом в выбранном интервале α (0—8 мас.%) продукты синтеза имели литой вид, однако при $\alpha = 6\div 8$ мас.% обладали низкой пластичностью и разрушались после незначительного ударного воздействия. Исследования структуры полученных продуктов выявили значительные выделения карбидных и боридных фаз в объеме материала, в том числе образование сложных интерметаллидов, что, по-видимому, и является причиной повышенной хрупкости при большей концентрации комплексного модификатора на основе системы Ti—Si—B(C). Исходя из анализа полученных данных можно сделать заключение,

что рассматриваемые составы с концентрацией комплексного модификатора ниже 6 % являются более перспективными для продолжения исследований.

В случае $\alpha < 6$ % все полученные образцы имели литой вид и при перегрузке свыше 30g формировались слитки с четким разделением фаз. Увеличение содержания модификатора (α) приводило к заметному снижению скорости горения (рис. 4).

Известно, что ВЭС на основе системы NiCrCoFeMn имеет однофазную структуру и обладает повышенной пластичностью [3—6]. Введение $\alpha[\text{Ti—Si—B(C)}]$ в состав исходной смеси позволяет контролируемо формировать композиционную структуру на основе ВЭС, где в однородной матрице наблюдаются выделения упрочняющих структурных включений. Контролируемые добавки «легких» компонентов дают возможность снизить плотность получаемых ВЭС и одновременно улучшить физико-механические характеристики. Одновременное введение в состав сплава кремния и бора является положительным фактором, так как будет способствовать увеличению стойкости сплавов к окислению.

В экспериментах по варьированию перегрузки от 20g до 70g установлено, что при синтезе сплавов в данной системе наиболее оптимальным интервалом является $(65 \pm 5)\text{g}$. Повышенные значения перегрузки (по сравнению с предыдущими исследованиями) объясняются тем, что синтезированные ВЭС имеют в своем составе более тугоплавкие структурные компоненты (бориды и силициды).

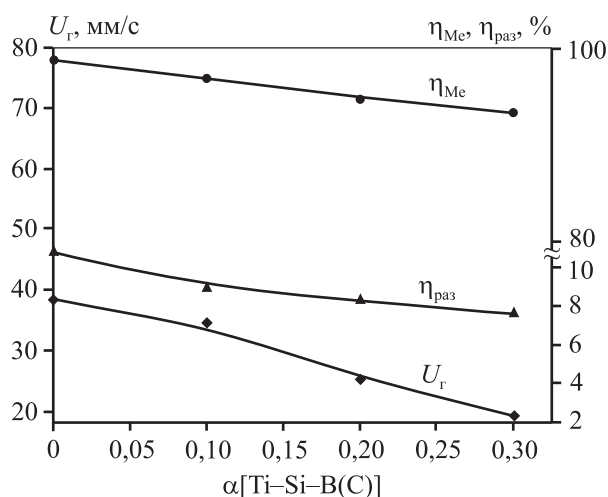


Рис. 4. Результаты измерения скорости горения (U_g), глубины разброса ($\eta_{раз}$) и полноты выхода (η_{me}) металлической (целевой) фазы для синтезированных сплавов (Ni—Cr—Co—Fe—Mn—Al)/ α [Ti—Si—B(C)]

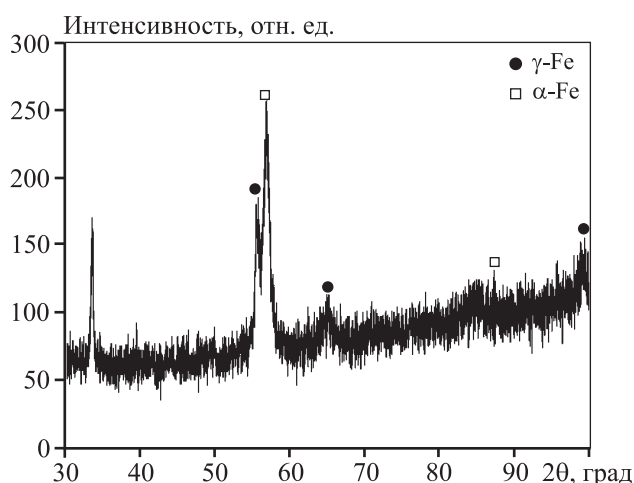


Рис. 5. Типичная дифрактограмма полученных сплавов NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti—Si—B(C)

Анализ дифрактограмм полученных образцов не выявил существенных изменений фазового состава — все они состояли из ОЦК- и ГЦК-твердого раствора на основе решетки железа. По-видимому, концентрация структурных выделений была ниже предела чувствительности метода. Типичная дифрактограмма представлена на рис. 5. При увеличении вводимого комплексного модификатора наблюдается только небольшое взаимное изменение соотношения формируемых твердых растворов.

Анализ микроструктур полученных сплавов NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti—Si—B(C) показал (рис. 6), что все целевые элементы присутствуют в их составах и равномерно распределены по объему слитка, т.е. обеспечивается однородная структура. При большем увеличении и анализе структурных компонентов на картах распределения элементов

(рис. 7—9) выявлено, что в матрице на основе ВЭС наблюдаются выделения новых структурных элементов. Их сочетание, расположение и морфология зависят от количества вводимой комплексной модифицирующей добавки. При малой ее концентрации (рис. 7) заметны равноосные выделения фазы, обогащенной хромом и кремнием, и высокодисперсные отдельные выделения карбида титана. Бор относительно равномерно распределен по объему сплава. При повышенном содержании добавки (рис. 8) наблюдается изменение морфологии выделений фазы, обогащенной хромом и кремнием, с равноосной на пластинчатую. Также происходит формирование четко выраженных выделений, обогащенных алюминием. По-видимому, это следствие того, что в реакции восстановления частично принимают участие вводимые компоненты добавки (Ti, B, Si). Как результат, часть алюминия, не задействованного в восстановлении, попадает в целевые продукты, формируя зоны повышенной концентрации Al, которые хорошо совпадают с зонами повышенной концентрации Ni. Дальнейшее увеличение концентрации вводимой добавки приводит к заметным изменениям структуры (рис. 9), которая имеет явно выраженную композиционную направленность — наблюдаются выделения боридных (Cr—B_x), карбидных (Ti—C_x) и силицидных (Ti(Cr—Si)_x) фаз.

Таким образом, анализ микроструктуры и структурных составляющих показывает, что вводимые добавленные компоненты Ti, Si и B преимущественно концентрируются в областях, обогащенных хромом. Железо, никель кобальт и марганец формируют матрицу. Наблюдаемая структура ВЭС может иметь практический интерес в силу своей явно выраженной композиционности.

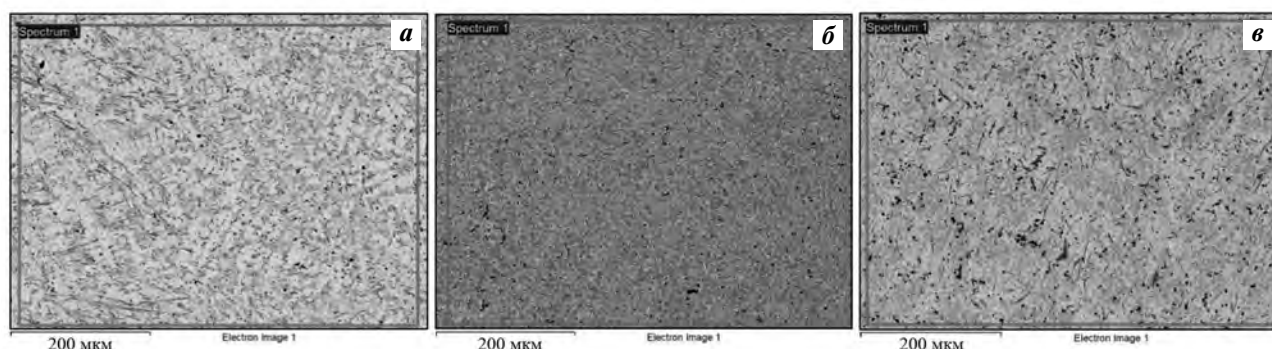


Рис. 6. Микрофотографии структур полученных сплавов NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti—Si—B(C) в количестве 1 мас.% (а), 4 % (б) и 8 % (в)

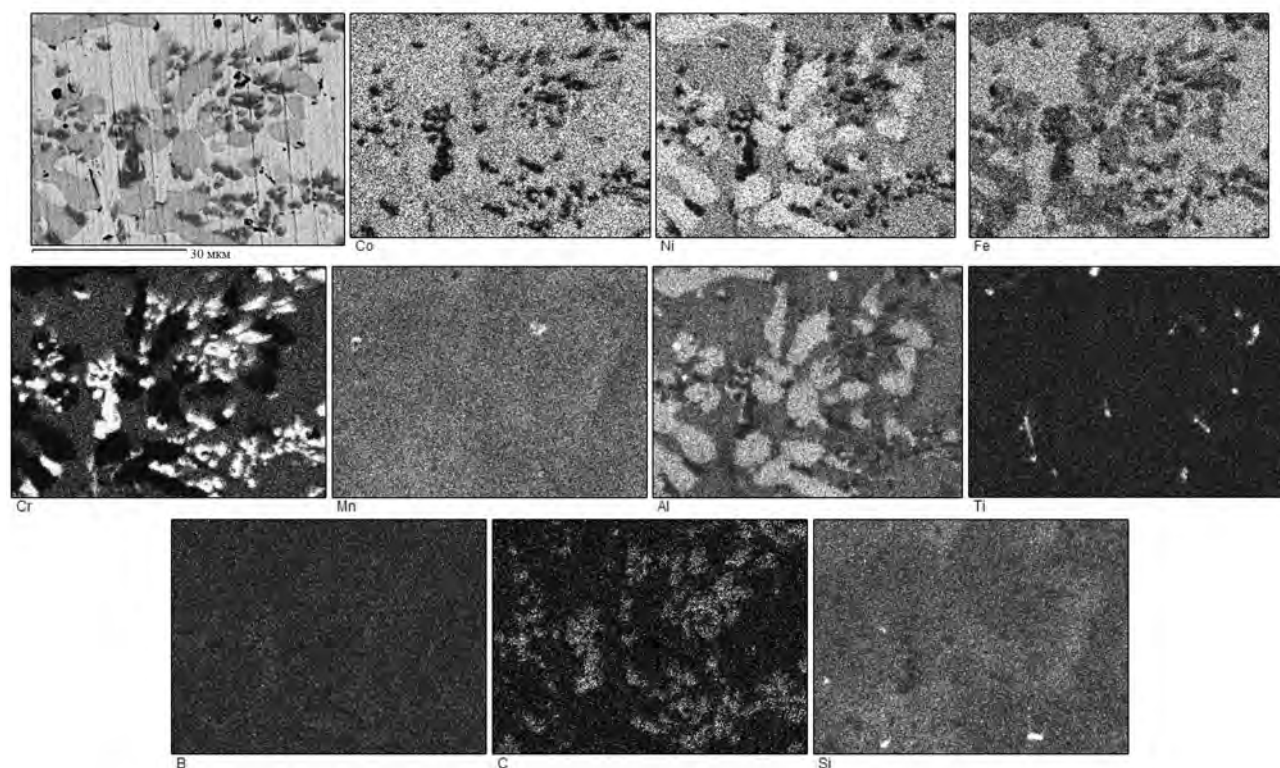


Рис. 7. Карта распределения элементов полученного сплава NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti–Si–B(C) в количестве 1 мас.%

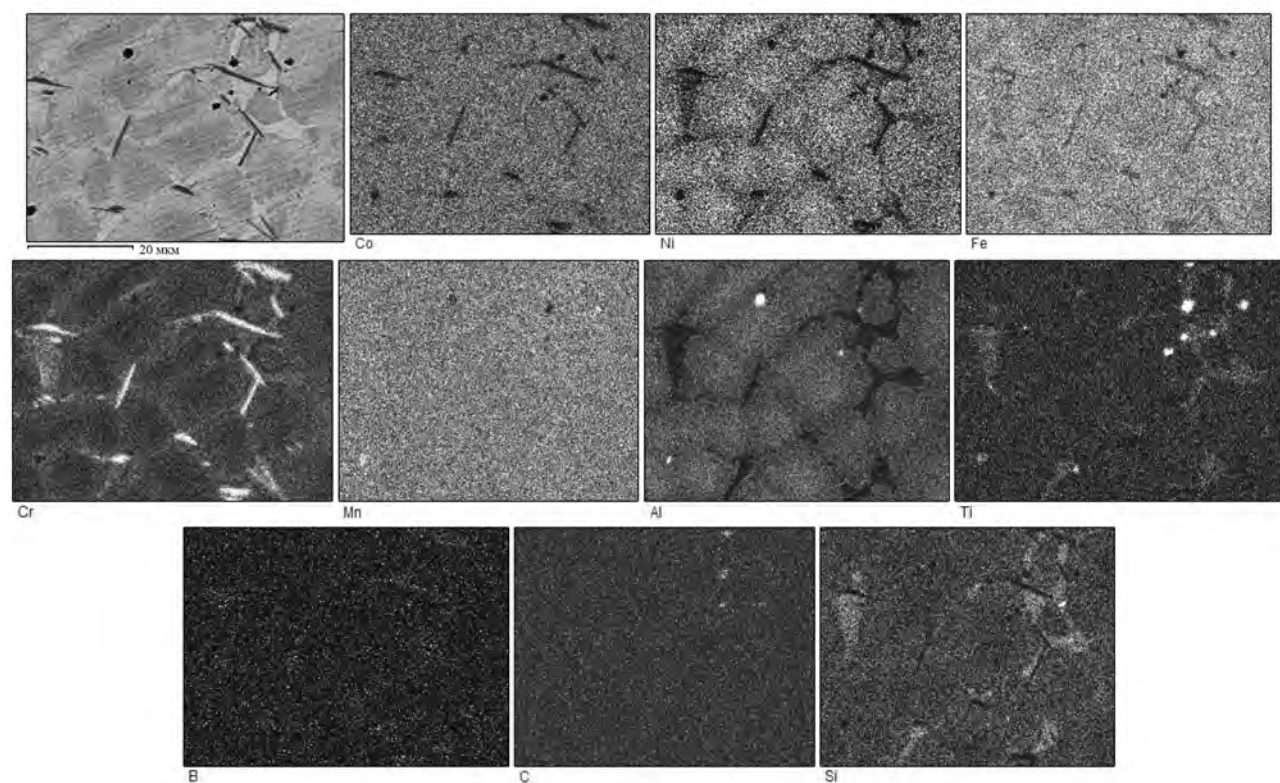


Рис. 8. Карта распределения элементов полученного сплава NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti–Si–B(C) в количестве 4 мас.%

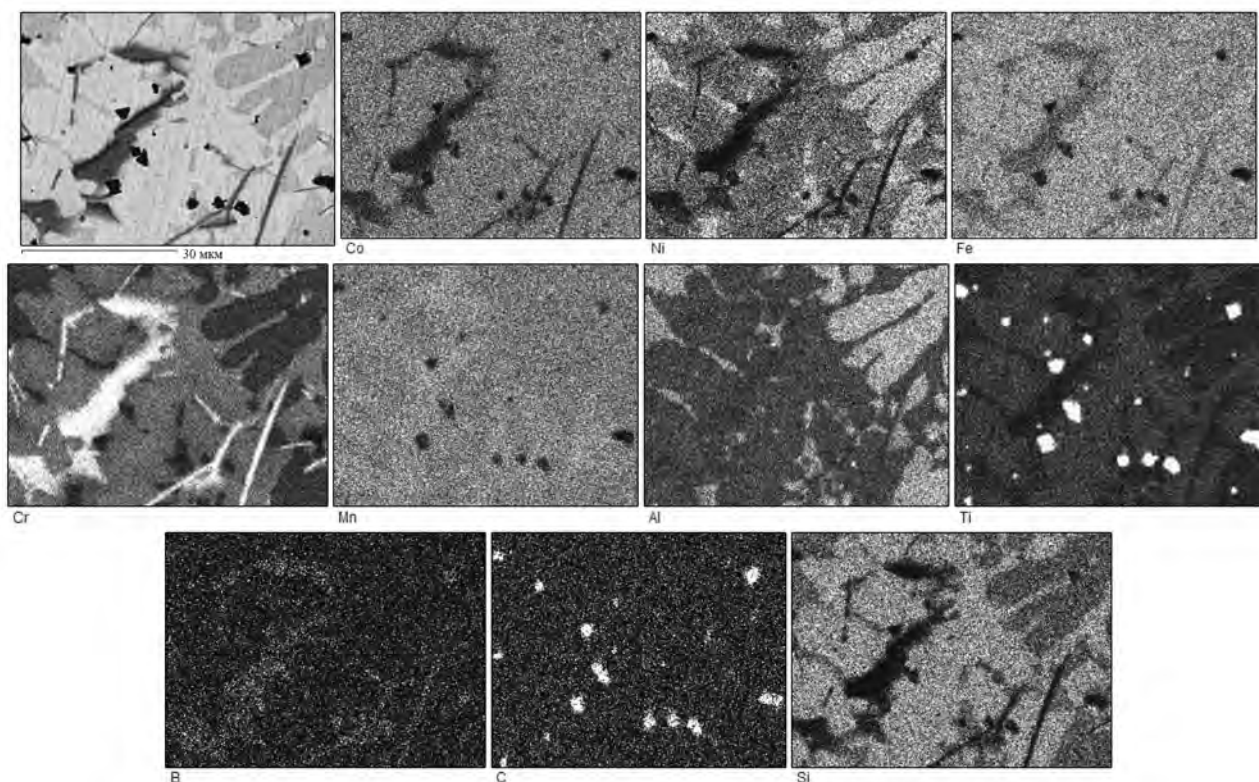


Рис. 9. Карта распределения элементов полученного сплава NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti—Si—B(C) в количестве 8 мас.%

Заключение

В рамках данной работы впервые экспериментально показана возможность получения литых высокоэнтропийных сплавов на основе системы Co—Cr—Fe—Ni—Mn методами СВС-металлургии с силикоборидным упрочнением путем введения комплексного модификатора, на основе системы Ti—Si—B(C) непосредственно в реакционную смесь (*in situ* СВС). Анализ микроструктуры полученных сплавов NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti—Si—B(C) выявил, что все целевые элементы присутствуют в составе полученных материалов и равномерно распределены по объему слитка. При увеличении содержания добавки микроструктура продуктов синтеза формируется на основе матрицы из ВЭС и наблюдаются выделения новых структурных элементов на основе карбидов и боридов титана. Морфология и концентрация таких выделений зависят от количества добавки.

Исследованы составы системы NiCrCoFeMn—Al_x с высоким содержанием Al (от 0,2 до эквимо-

лярного состава ($x = 1$)). При анализе микроструктуры синтезированных ВЭС с высокой концентрацией Al ($x > 0,6$) установлено, что она является иерархической. Композиционная структура изучаемых составов формируется из матрицы, состоящей из фазы NiAl, а многочисленные дисперсионные наноразмерные выделения (~100 нм) — из твердого раствора на основе Cr и Fe.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о перспективности исследуемых материалов на основе ВЭС и предлагаемого метода их получения для создания объемных наноструктурных материалов. Получение металлических композиционных материалов на основе нового принципа формирования полиметаллических сплавов с заданной структурой будет способствовать дальнейшему расширению базовых знаний для создания новых материалов на основе ВЭС, а также появлению новых образцов техники с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-08-01108).

Литература/References

1. Roger C. Reed. The superalloys: Fundamentals and applications. Cambridge — New York: Cambridge University Press, 2006. <http://www.cambridge.org/9780521859042>.
2. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанопазным упрочнением. М.: Изд-во МИСиС, 2008. Kolobov Yu.R., Kablov E.N., Kozlov E.V. Structure and properties of intermetallic materials with nanophase hardening: monograph. Moscow: MISIS, 2008 (In Russ).
3. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. No. 5. P. 299—303.
4. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys. *Ann. Chim. Sci. Mater.* 2006. Vol. 31. No. 6. P. 633—648.
5. Gorr B., Azim M., Christ H.-J., Mueller T., Schliephake D., Heilmaier M. Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 624. No. 9. P. 270—278.
6. Tong C.J., Chen M.R., Chen S.K., Yeh J.W., Shun T.T., Lin S.J., Chang S.Y. Mechanical performance of the $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy system with multi-principal elements. *Metall. Mater. Trans. A*. 2005. Vol. 36. P. 1263—1271.
7. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017. Vol. 122. P. 448—511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
8. Gorsse S., Miracle D.B., Senkov O.N. Mapping the world of complex concentrated alloys. *Acta Mater.* 2017. Vol. 135. P. 177—187. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.06.027.
9. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: A critical review. *Mater. Res. Lett.* 2014. Vol. 2. No. 3. P. 107—123. DOI:10.1080/21663831.2014.912690.
10. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2014. Vol. 61. P. 1—93. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
11. Tsai Ming-Hung. Physical properties of high entropy alloys. *Entropy*. 2013. Vol. 15. No. 12. P. 5338—5345.
12. Yeh Jien-Wei, Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. Overview of high-entropy alloys. In: *High-entropy alloys fundamentals and applications*. Switzerland: Springer, 2016. P. 1—19.
13. Miracle D.B., Miller J.D., Senkov O.N., Woodward Ch., Uchic M.D., Tiley J. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications. *Entropy*. 2014. Vol. 16. No. 1. P. 494—525.
14. Zhijun Wang, Sheng Guo, Qing Wang, Zhiyuan Liu, Jincheng Wang, Yong Yang, Liu C.T. Nanoindentation characterized initial creep behavior of a high-entropy-based alloy CoFeNi. *Intermetallics*. 2014. Vol. 53. P. 183—186.
15. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. No. 9. P. 1758—1765. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.05.014.
16. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. No. 5. P. 698—706. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.01.004.
17. Juan C.-Ch., Tseng K.-K., Hsu W.-L., Tsai M.-H., Tsai Ch.-W., Lin Ch.-M., Chen S.-K., Lin S.-J., Yeh J.-W. Solution strengthening of ductile refractory $HfMo_xNbTaTiZr$ high-entropy alloys. *Mater. Lett.* 2016. Vol. 175. P. 284—287.
18. Senkov O.N., Woodward C.F. Microstructure and properties of a refractory $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. Vol. 529. No. 1. P. 311—320. DOI: 10.1016/j.msea.2011.09.033.
19. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C., Miracle D.B. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr—Nb—Ti—V—Zr system: Microstructure and phase analysis. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. No. 5. P. 1545—1557. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.11.032.
20. Senkov O.N., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr—Nb—Ti—V—Zr system. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 565. P. 51—62. DOI: 10.1016/j.msea.2012.12.018.
21. Han Z.D., Luan H.W., Liu X., Chen N., Li X.Y., Shao Y., Yao K.F. Microstructures and mechanical properties of $Ti_xNbMoTaW$ refractory high-entropy alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 712. No. 17. P. 380—385. doi:10.1016/J.MSEA.2017.12.004.
22. Guo N.N., Wang L., Luo L.S., Li X.Z., Chen R.R., Su Y.Q., Guo J.J., Fu H.Z. Microstructure and mechanical properties of refractory high entropy ($Mo_{0.5}NbHf_{0.5}ZrTi$) BCC/ M_5Si_3 in-situ compound. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 660. P. 197—203. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.11.091.
23. Juan C.-C., Tsai M.-H., Tsai C.-W., Lin C.-M., Wang W.-R., Yang C.-C., Chen S.-K., Lin S.-J., Yeh J.-W. Enhanced mechanical properties of $HfMoTaTiZr$ and $HfMoNbTaTiZr$ refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2015. Vol. 62. P. 76—83. DOI: 10.1016/J.INTERMET.2015.03.013.
24. Stepanov N.D., Yurchenko N.Yu., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A. Effect of Al on structure and mechanical properties of $Al_xNbTiVZr$ ($x = 0, 0.5, 1$,

- 1.5) high entropy alloys. *Mater. Sci. Technol.* 2015. Vol. 31. P. 1184—1193. DOI: 10.1179/1743284715Y.0000000032.
25. Otto F., Dlouhý A., Somsen C., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. No. 15. P. 5743—5755. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.018.
26. Gludovatz B., George E.P., Ritchie R.O. Processing, microstructure and mechanical properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *JOM.* 2015. Vol. 67. No. 10. P. 2262—2270. DOI: 10.1007/s11837-015-1589-z
27. Otto F., Dlouhý A., Pradeep K.G., Kuběnová M., Raabe D., Eggeler G., George E.P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Mater.* 2016. Vol. 112. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.04.005.
28. Zhu G., Liu Y., Ye J. Early high-temperature oxidation behavior of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloy binder. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 44. P. 35—41. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2014.01.005.
29. Stepanov N.D., Yurchenko N.Y., Sokolovsky V.S., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. An AlNbTiVZr_{0.5} high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 161. P. 136—139. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.08.099.
30. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Yuxhvid V.I. Centrifugal SHS metallurgy of nickel aluminide based eutectic alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 6. P. 613—619. DOI: 10.3103/S1067821214060212.
31. Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yuxhvid V. Cast intermetallic alloys and composites based on them by combined centrifugal casting — SHS Process. *Open J. Met.* 2013. Vol. 3. No. 2B. P. 12—24. DOI: 10.4236/ojmetal.2013.32A2003.
32. Санин В.Н., Юхвид В.И., Икорников Д.М., Андреев Д.Е., Сачкова Н.Д., Алымов М.И. СВС-металлургия литых высокоэнтروпийных сплавов на основе переходных металлов. *Докл. Академии наук.* 2016. Т. 470. No. 4. С. 421—426. DOI: 10.7868/S0869565216280124. Sanin V.N., Yuxhvid V.I., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Sashkova N.D., Alymov M.I. SHS metallurgy of cast high-entropy alloys based on transition metals. *Doklady Akademii nauk.* 2016. Vol. 470. No. 4. P. 421—426 (In Russ.).
33. Klimova M., Stepanov N., Shaysultanov D., Chernichenko R., Yurchenko N., Sanin V., Zhrebtsov S. Microstructure and mechanical properties evolution of the Al, C-containing CoCrFeNiMn-type high-entropy alloy during cold rolling. *Materials.* 2018. Vol. 11. No. 53. <https://doi.org/10.3390/ma11010053>
34. Kashaev N., Ventzke V., Stepanov N., Shaysultanov D., Sanin V., Zhrebtsov S. Laser beam welding of a CoCrFeNiMn-type high entropy alloy produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Intermetallics.* 2018. Vol. 96. P. 63—71. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.02.014>.